

⑯ 特許公報 (B2)

昭62-19309

⑤Int.Cl. 1

B 32 B 27/30

識別記号

府内整理番号

A-8115-4F

⑯⑯公告 昭和62年(1987)4月27日

発明の数 1 (全9頁)

⑤発明の名称 多層構造重合体

⑯特 願 昭56-26553

⑯公 開 昭57-140161

⑯出 願 昭56(1981)2月25日

⑯昭57(1982)8月30日

⑦発明者 岸田 一夫 大竹市黒川3丁目3の1の202

⑦発明者 長谷川 章 広島県佐伯郡大野町字八坂1622の10

⑦発明者 杉森 正裕 大竹市黒川3丁目2の4の205

⑦出願人 三菱レイヨン株式会社 東京都中央区京橋2丁目3番19号

⑦代理人 弁理士 吉沢 錠夫

審査官 久保田 淳子

1

2

⑤特許請求の範囲

1 80~100重量部 (以下部と略記する) の炭素数1~8のアルキル基を有するアルキルアクリレート及び/又は炭素数1~4のアルキル基を有するアルキルメタクリレート (A₁)、

0~20部の (A₁)成分と共に重合可能な他の二重結合を有する单量体 (A₂)、

0~10部の多官能性单量体 (A₃)、

(A₁)~(A₃)の合計量100部に対し0.1~5部のグラフト交叉剤の組成からなる最内層重合体 10 (A)、

80~100部の炭素数1~8のアルキル基を有するアルキルアクリレート (B₁)、

0~20部の (B₁)成分と共に重合可能な他の二重結合を有する单量体 (B₂)、

0~10部の多官能性单量体 (B₃)、

(B₁)~(B₃)の合計量100部に対し0.1~5部のグラフト交叉剤の組成からなる架橋弹性重合体 (B)、

51~100部の炭素数1~4のアルキルメタクリレート (C₁)、

0~49部の共重合可能な二重結合を有する单量体 (C₂)の組成からなるガラス転移温度が少なくとも60°Cなる最外層重合体 (C)

を基本構造単位とし、重合体(B)層と重合体(C)層間に中間層(D)として

10~90部の炭素数1~8のアルキル基を有する

アルキルアクリレート (D₁)、
90~10部の炭素数1~4のアルキル基を有する
アルキルメタクリレート (D₂)、
0~20部の (D₁)及び (D₂)成分と共に重合可能
な他の二重結合を有する单量体 (D₃)、
0~10部の多官能性单量体 (D₄)、
(D₁)~(D₄)の合計量100部に対し0.1~5部の
グラフト交叉剤の組成からなり、中間層(D)のアル
キルアクリレート量が架橋弹性重合体(B)から最外
層重合体(C)に向つて単調減少するような中間層(D)
を少なくとも一層有し、かつ当該多層構造重合体
のゲル含有量が少なくとも50%で、残存金属含有
量が500ppm以下であることを特徴とする耐候性、
耐溶剤性、耐ストレス白化性、耐水白化性、
透明性に極めて優れた多層構造重合体。

発明の詳細な説明

本発明は耐候性、耐溶剤性、耐ストレス白化性、耐水白化性並びに透明性に極めて優れた多層構造重合体に関する。

アクリル樹脂、特にメチルメタクリレート系重合体はその美麗なる外観と卓越する耐候性を有する汎用樹脂中では特異な位置を占め、射出成形品、押出成形品等広範囲の成形素材として使用されている。

一方かかる重合体はいわゆる硬くて脆いために特殊な用途に使用する場合これに弹性を付与することが望まれこれ迄種々の検討がなされている。

弾性を付与する方法としては例えば弾性体をブレンドする方法、弾性体成分を単純に共重合させる方法、あるいは弾性体に樹脂成分をグラフト重合させて多段重合体とする方法等種々行なわれてきた。

これらの内特にその耐候性を特徴としたフィルム、シート成形用素材としてはアクリルゴムを含有する多層重合体が使用されるようになってきた。しかしながら耐ストレス白化性、耐水白化性等に欠ける面があり未だ充分満足のいく特性を提供するに到つていないのが現状である。即ちこれら耐白化性はフィルム又はシートとして単独にもしくは他の基材への積層材として使用する場合に極めて重要な因子となり、折曲げ時に白化を生ずるとその商品価値の著しい低下を招くことになる。アクリルゴムを含有する多層重合体としては例えば特開昭52-33991号公報及び特公昭49-46158号公報等に提案されているがかかる重合体はただ単純に架橋弾性体に樹脂を多層重合しているだけのものであり耐白化性を解決するには到つていない。

本出願人はこれら上記問題点を解決する方法としてティバー構造を有する多層重合体を提案し先に出願した(特開昭51-129449号公報、特開昭52-56150号公報)。かかる多層重合体は独特のティバー構造とグラフト効果により極めて優れた耐ストレス白化性と透明性を有する耐衝撃性重合体である。

ところで上記各種アクリル系重合体をフィルム成形しこれを他の基材にラミネートすることによって得られる新機能は耐候性、耐汚染性及び化粧性等が挙げられる。一例としてアクリル系フィルム上に種々の印刷を施してラミネートすることも他の基材自体では得られぬ化粧効果を出すことも大きな用途の一つである。

しかしながら一般的のアクリル系フィルムはトルエン、メチルエチルケトン等の印刷インキの溶剤に容易に溶解、膨潤するため美麗な印刷を施すのに堪えられず、耐溶剤性に欠ける面がある。

さらに一般的アクリル系フィルムの実用上の共通した大きな欠点として温水や沸水に浸すと容易に白化現象を起こすということが挙げられる。特に鋼板上へのラミネート分野や温水や沸水に接し易い分野ではかかる現象の発生は実用上大きな問

題である。

本発明者らはかかる現状に鑑みさらにポリマー構造について詳細に検討し、特に耐溶剤性、耐水白化に優れた特性を具備した透明性、耐候性、耐衝撃性等に優れた多層構造重合体を得るべく鋭意検討の結果特定のアルキルアクリレート又はアルキルメタクリレートを主成分とする最内層重合体(A)の存在下でアルキルアクリレートを主成分とする加橋性弾性重合体(B)を重合し、最外層としてアルキルメタクリレートを主成分とするガラス転移温度が少なくとも60°Cの最外層重合体(C)を配置し、該重合体(B)層と該重合体(C)層との間にアルキルアクリレートの量が該重合体(B)層から該重合体(C)層に向つて単調減少するような中間層(D)を介在させた多層構造重合体とし、しかも最外層重合体(C)以外の各重合体層中に特定範囲量のグラフト交叉剤を用い最終重合体のゲル含有量と残存金属含有量を特定量に規定することによって上記要件を満足するフィルム又はシート製造に好適な多層構造重合体とし得ることを見出し本発明に到達した。

即ち本発明は80~100重量部(以下部と略記する)の炭素数1~8のアルキル基を有するアルキルアクリレート及び/又は炭素数1~4のアルキル基を有するアルキルメタクリレート(A₁)、0~20部の(A₁)成分と共重合可能な他の二重結合を有する単量体(A₂)、

0~10部の多官能性単量体(A₃)、

(A₁)~(A₃)の合計量100部に対し0.1~5部のグラフト交叉剤の組成からなる最内層重合体(A)、

80~100部の炭素数1~8のアルキル基を有するアルキルアクリレート(B₁)、0~20部の(B₁)成分と共重合可能な他の二重結合を有する単量体(B₂)、

0~10部の多官能性単量体(B₃)、

(B₁)~(B₃)の合計量100部に対し0.1~5部のグラフト交叉剤の組成からなる架橋弾性重合体(B)、

51~100部の炭素数1~4のアルキルメタクリレート(C₁)、0~49部の共重合可能な二重結合を有する単量体(C₂)の組成からなるガラス転移温度が少なくとも60°Cなる最外層重合体(C)

を基本構造単位とし、重合体(B)層と重合体(C)層間に中間層(D)として

10~90部の炭素数1~8のアルキル基を有するアルキルアクリレート(D₁)、

90~10部の炭素数1~4のアルキル基を有するアルキルメタクリレート(D₂)、

0~20部の(D₁)及び(D₂)成分と共に重合可能な他の二重結合を有する単量体(D₃)、

0~10部の多官能性単量体(D₄)、

(D₁)~(D₄)の合計量100部に対し0.1~5部のグラフト交叉剤の組成からなり、中間層(D)のアルキルアクリレート量が架橋弹性重合体(B)から最外層重合体(C)に向つて单调減少するような中間層(D)を少なくとも一層有し、かつ当該多層構造重合体のゲル含有量が少なくとも50%で、残存金属含有量が500ppm以下であることを特徴とする耐候性、耐溶剤性、耐ストレス白化性、耐水白化性、透明性に極めて優れた多層構造重合体にある。

本発明の特徴は

(1) 架橋弹性重合体(B)は最内層重合体(A)を内層として含む二層弹性体構造としたこと、

(2) 架橋弹性重合体(B)層と最外層重合体(C)層間に一層以上の中間層(D)を配置させたこと、

(3) 最外層重合体(C)のガラス転移温度(以下Tgと略記する)を少なくとも60°Cとしたこと、

(4) 上記(A)、(B)及び(D)層間はアリル基を有するグラフト交叉剤で化学的にグラフト交叉させたこと、

(5) 最終重合体のゲル含有量を少なくとも50%としたこと、

(6) 最終重合体中の残存金属含有量を500ppm以下にしたこと

であり、これら要件を全て満足することにより上記種々の特性を有する多層構造重合体とし得るものであり、これら要件が一つでも欠けると本発明の目的とする重合体とすることはできない。特に本発明は架橋弹性重合体(B)が最内層重合体(A)を内層として含む二層弹性体構造から構成されることを大きな特徴とするものである。

一般にアクリルゴムはジェン系ゴム等に比べると耐候性に優れる反面弹性回復が遅くストレスに対する変形が大で、且つゴム効率も小さい性質を示す。即ち優れた耐候性を保有したまま上述した如き耐溶剤性、耐水白化性等の諸性質をも具備さ

せるためには従来の一層のみからなる弹性体構造では限界がある。

本発明に於てはこれらの欠点を解決するために架橋弹性重合体(B)の芯に最内層重合体(A)を存在させたものである。即ち最内層重合体(A)の存在によつてストレスを与えた時に架橋弹性重合体(B)層に集中される応力を多分散的に緩和させ、この結果ミクロボイドの発生率も大となつてみかけ上応力白化を生じなくても優れた耐衝撃性を示すものと考えられる。

本発明において最内層重合体(A)を構成する炭素数1~8のアルキル基を有するアルキルアクリレートとは直鎖状、分岐状のいずれでもよくメチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、2-オクチルアクリレート等が単独で又は混合して用いられるがTgの低いものがより好ましい。また炭素数1~4のアルキル基を有するアルキルメタクリレートとは直鎖状、分岐状のいずれでもよくメチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、ブチルメタクリレート等が単独で又は混合して用いられる。これらアルキル(メタ)アクリレート(A₁)は80~100部の範囲で用いられる。

またこれらアルキル(メタ)アクリレートはその後全多段層に統一して用いる場合が最も好ましい

が、最終目的によつては二種以上の単量体を混合したり別種のアクリレートを用いても本発明を満足する。

また(A₁)成分と共に重合可能な他の二重結合を有する単量体(A₂)としては低級アルコキシアクリレート、シアノエチルアクリレート、アクリルアミド、アクリル酸、メタクリル酸等のアクリル性単量体、ステレン、アルキル置換ステレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等が使用でき、0~20部の範囲で用いられる。

さらに多官能性単量体(A₃)としては、エチレングリコールジメタクリレート、1・3ブチレングリコールジメタクリレート、1・4ブチレングリコールジメタクリレート及びプロピレングリコールジメタクリレートの如きアルキレングリコールジメタクリレートが好ましく、ジビニルベンゼン、トリビニルベンゼン等のポリビニルベンゼン及びアルキレングリコールジアクリレート等も使

用可能である。これらの単量体はそれが含まれる層自体を橋かけするのに有効に働き、他層との層間の結合には作用しない。多官能性単量体(A_3)は全く使用されなくてもグラフト交叉剤が存在する限りかなり安定な多層構造重合体を与えるが熟間強度等が厳しく要求されたりする場合などその添加目的に応じて任意に用いられるが、使用範囲は0~10部である。

一方グラフト交叉剤としては共重合性の α ・ β -不飽和カルボン酸又はジカルボン酸のアリル、メタリル又はクロチルエステル好ましくはアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸及びフマル酸のアリルエステルが挙げられ、特にアリルメタクリレートが優れた効果を奏する。その他トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート等も有効である。このようなグラフト交叉剤は主としてそのエステルの共役不飽和結合がアリル基、メタリル基又はクロチル基よりはるかに早く反応し、化学的に結合する。この間アリル基、メタリル基又はクロチル基の実質上のかなりの部分は次層重合体の重合中に有効に働き、隣接二層間にグラフト結合を与えるものである。

グラフト交叉剤の使用量は極めて重要で、上記成分(A_1)~(A_3)の合計量100部に対し0.1~5部、好ましくは0.5~2部の範囲で用いられる。0.1部以下の使用量ではグラフト結合の有効量が少なく、又5部を超える使用量では二段目に重合形成される架橋弹性重合体(B)との反応量が大となり本発明の特徴の一つである二層弹性体構造からなる二層架橋ゴム弹性体の弹性低下を招く。

最内層重合体(A)はグラフト活性の層でありそのTgは最終重合体の要求される物性に応じて適宜設定されるものである。又その架橋密度は一般に架橋弹性重合体(B)と同じか、むしろ高い方が品質的に有利である。なお最内層重合体(A)と架橋弹性重合体(B)とは同一組成の場合も有り得るが、一時仕込とするのではなく、あくまでも二段重合による二層弹性体構造とすることが重要であり、触媒量、架橋密度等の設定は該重合体(A)の方が高い方が有利である。

初期重合性を考慮すると、最内層重合体(A)の存在は安定した多層構造重合体とするために極めて重要であり、一般に触媒量は各重合体層中最も多く仕込まれるものである。

グラフト交叉剤の使用は二段目に形成される架橋弹性重合体(B)との間に化学的に結合させた二層弹性体構造を有効に合成させるために必須のものである。このグラフト結合がないと二層弹性体構造は溶融成形時に容易に相破壊を生じ、ゴム効率が低下するばかりか所期の目的の優れた耐候性、耐溶剤性、耐水白化性等を示さない。

本発明の多層構造重合体中の最内層重合体(A)の含有量は5~35重量%、好ましくは5~15重量%であり、架橋弹性重合体(B)の含有量より低いことが好ましい。

次に、本発明の多層構造重合体を構成する架橋弹性重合体(B)は該多層構造重合体にゴム弹性を与える主要な成分である。

架橋弹性重合体(B)に用いられる炭素数1~8のアルキル基を有するアルキルアクリレート(B_1)としては、最内層重合体(A)で用いられるものと同様のものが挙げられる。又、(B_1)成分と共に重合可能な他の二重結合を有する単量体(B_2)としては、最内層重合体(A)で用いられるものと同様のアルキルメタクリレートや(A_2)成分と同様の単量体が挙げられ、単独又は混合物で用いられる。更に多官能性単量体(B_3)及びグラフト交叉剤についても前述の最内層重合体(A)で用いられるものと同様のものが使用される。

これら架橋弹性重合体(B)を構成する単量体は、(B_1)成分は80~100部、(B_2)成分は0~20部、(B_3)成分は0~10部、又、グラフト交叉剤は(B_1)~(B_3)の合計量100部に対し0.1~5部の範囲で夫々使用される。

架橋弹性重合体(B)単独のTgは0°C以下、好ましくは-30°C以下が良好な物性を与える。

本発明の多層構造重合体中の架橋弹性重合体(B)の含有量は10~45重量%の範囲が好ましく、前記

最内層重合体(A)の含有量より高いことが好ましい。

このように最内層重合体(A)と架橋弹性重合体(B)とがグラフト結合された二層弹性体構造からなる二層架橋ゴム弹性体を有することにより従来の単一系ゴムでは到達できなかつた種々の諸性質を同時に満足させることができたものである。なおこの二層架橋ゴム弹性体は下記の測定法で求めたゲル含有量が85%以上、膨潤度が3~13の範囲に設定されていることが優れた耐溶剤性及び耐

水白化性を得るために必要である。

(ゲル含有量、膨潤度の測定法)

JIS K-6388に準じ二層架橋ゴム弾性体を所定量採取し、25°C、48時間メチルエチルケトン（以下MEKと略記する）中に浸漬膨潤後引き上げ、付着したMEKを拭い取つた後その重量を測定し、その後減圧乾燥機中でMEKを乾燥除去し恒量になつた絶乾重量を読みとり次式によつて算出する。

$$\text{膨潤度} = \frac{\text{MEK膨潤後の重量} - \text{絶乾重量}}{\text{絶乾重量}}$$

$$\text{ゲル含有量} (\%) = \frac{\text{絶乾重量}}{\text{採取サンプルの重量}} \times 100$$

一般に架橋弾性重合体(B)の重合度はできるだけ高いと最終重合体に高い衝撃強度が付与される。一方芯となる最内層重合体(A)についてはこの限りでなくむしろ粒子形成を含めた初期重合の安定性のためにも触媒使用量が多く、又グラフト活性基も多量に用いられた方が二層架橋ゴム弾性体としての性能が良好になり易い。このような複合効果は従来の単独の一層ゴム重合体系では得られないものである。

さらに本発明の多層構造重合体を構成する最外層重合体(C)は該多層構造重合体に成形性、機械的性質等を分配するのに関与するものである。

最外層重合体(C)に用いられる炭素数1～4のアルキルメタクリレート(C₁)としては、最内層重合体(A)に用いられるものと同様のものが挙げられ、又、(C₁)成分と共重合可能な他の二重結合を有する単量体(C₂)としては、最内層重合体(A)に用いられるものと同様のアルキルアクリレート及び(A₂)成分と同様の単量体が挙げられ、単独又は混合物で用いられる。

これら最外層重合体(C)を構成する単量体は(C₁)成分は51～100部、(C₂)成分は0～49部範囲で夫々使用される。

なお最外層重合体(C)単独のTgは優れた耐溶剤性や耐水白化性を得るために60°C以上、好ましくは80°C以上であることが必要である。当該重合体(C)単独のTgが60°C未満では後述の最終重合体のゲル含有量がたとえ50%以上であつてもその耐溶剤性、耐水白化性は優れたものとなり得ない。

本発明の多層構造重合体中の最外層重合体(C)の含有量は10～80重量%、好ましくは40～60重量%

である。

本発明の多層構造重合体は上記最内層重合体(A)、架橋弾性重合体(B)及び最外層重合体(C)を基本構造単位とし、さらに該重合体(B)層と該重合体(C)層間に10～90部の炭素数1～8のアルキル基を有するアルキルアクリレート(D₁)、90～10部の炭素数1～4のアルキル基を有するアルキルメタクリレート(D₂)、0～20部の(D₁)及び(D₂)成分と共に重合可能な他の二重結合を有する単量体(D₃)、0～10部の多官能性単量体(D₄)、(D₁)～(D₄)の合計量100部に対し0.1～5部のグラフト交叉剤の組成から構成される中間層(D)が中間層(D)のアルキルアクリレート量が該重合体(B)層から該重合体(C)層に向つて単調減少するように少なくとも一層配設されているものである。ここで(D₁)～(D₄)の成分及びグラフト交叉剤は最内層重合体(A)に使用される各成分と同様のものである。中間層(D)に使用されるグラフト交叉剤は各重合体層を密に結合させ優れた諸性質を得るのに必須である。

本発明の多層構造重合体中の夫々の中間層(D)の含有量は5～35重量%であり、5重量%未満では中間層としての機能を失ない、また35重量%を超えると最終重合体のバランスをくずすので好ましくない。

本発明の多層構造重合体は上記各(A)、(B)、(C)及び(D)の重合体層から構成されるものであるが、さらに該多層構造重合体が目的とする優れた耐溶剤性、耐水白化性を得るためににはゲル含有量が少なくとも50%、好ましくは少なくとも60%であることが必要であり大きな特徴の一つである。この場合のゲル含有量とは二層架橋ゴム弾性体自体と、中間層(D)及び最外層重合体(C)の該架橋ゴム弾性体へのグラフト成分を含むものであり、ここでゲル含有量とは多層構造重合体の1重量%MEK溶液を調製し25°Cにて一昼夜放置後遠心分離機にて16000r.p.m.で90分間遠心分離を施した後の不溶分の重量%である。成分としては二層架橋ゴム弾性体とグラフト鎖との加算重量であり、グラフト率で置き換えることもできるが本発明では特殊な構造を有するのでゲル含有量をもつてグラフト量の目安とした。

耐溶剤性の点からいうと、ゲル含有量は大なる程有利であるが、易成形性の点からいうと、ある

量以上のフリーポリマーの存在が必要であるため、ゲル含有量の上限は80%程度が好ましい。

本発明の多層構造重合体を製造するに際しては、最終重合体のエマルジョン粒子径は特に制限はないが、800~2000Å程度の範囲が最もバランスのとれた構造が得られる。なお製造に際して使用する界面活性剤、触媒等には特別の制限はなく、必要に応じて酸化防止剤、滑剤等の添加剤を加えて塩析処理する。

ここで本発明を実施するに際して注意すべきことは金属塩を用いて塩析処理する場合、最終生成物中への残存金属含有量を500ppm以下にすることが極めて重要であり、大きな特徴の一つである。特にマグネシウム、ナトリウム等の水との親和性の強い金属塩を塩析剤として使用する際は、その残存金属含有量を極力少なくしないと最終重合体を沸水中に浸漬すると白化現象を生じ、実用上大きな問題となる。なおカルシウム系、硫酸系凝固を行なうと比較的良好な傾向を示すが、いずれにしても優れた耐水白化性を与えるためには残存金属含有量を500ppm以下にすることが必要であり、微量である程よい。

本発明の多層構造重合体の製造法としては乳化重合法による逐次多段重合法が最も適した重合法であるが、特にこれに制限されることではなく、例えば乳化重合後最外層重合体(C)の重合時に懸濁重合系に転換させる乳化懸濁重合法によつても行なうことができる。

以下実施例にて本発明を具体的に説明する。実施例中、用いる略語は下記の通りである。

メチルメタクリレート	MMA
ブチルアクリレート	BuA
2エチルヘキシルアルクレート	2EHA
アリルメタクリレート	AMA
1・3ブチレングリコールジメタクリレート	BD
トリアリルシアヌレート	TAC
キュメンハイドロバーオキサイド	CHP
ソジウムフォルムアルデヒドスルホキシレート	SFS
ステレン	St

又、実施例中に用いる各重合体層のTgは、例えばポリマーハンドブックに記載されているTgの値から通常知られているFOXの式

$$\frac{1}{Tg} = \frac{a_1}{Tg_1} + \frac{a_2}{Tg_2}$$

より計算にて求めたものである。

5 さらに実施例中の耐溶剤性、耐水白化性、全光線透過率及び引裂強度は下記の方法によつて求めたものである。

耐溶剤性：50μ厚みに成形したフィルムを25°Cの恒温室に一昼夜静置し、MEKを含浸させた円筒沪紙を該フィルム上に60秒間置き取り除いた後のフィルム面の外観変化を見た。

表示は次の通りである。

- ◎…………全く変化がない。
- …………表面がやや荒れる。
- △…………若干しわが発生する。
- ×…………大きな変形を生ずる。

耐水白化性：50μ厚みに成形したフィルムを200メッシュの金網にはさみ、沸水中に60分間浸漬し、その外観変化を見た。

表示は次の通りである。

- ◎…………透明性に変化なし。
- …………やや薄く濁る。
- △…………白化が認められる。
- ×…………失透し不透明化。

全光線透過率：ASTM D1003-61に準拠し積分球式ハイズメーターにより測定した。

引裂強度：JIS P-8116に準拠し切りこみ2mmのエレメンドルフ法により測定した。

折曲げ白化：フィルムを180°折曲げた時の白化状態を示す。

- 表示は次の通りである。
- ◎…………殆んど白化せず。
- △…………白化が認められる。

実施例 1

冷却器付き重合容器内にイオン交換水250部、35 スルフォコハク酸のエステルソーダ塩2部、SFS0.05部を仕込み、窒素下で攪拌後、MMA1.6部、BuA8部、BD0.4部、AMA0.1部及びCHP0.04部からなる混合物を仕込んだ。70°Cに昇温後、60分間反応を断続させ、最内層重合体(A)の重合を完了した。続いて表1に示される架橋弹性重合体(B)を形成する単量体混合物を60分間で添加し重合して二層架橋ゴム弹性体を得た。この場合、該重合体(B)の形成に対して用いたCHPの量は当該単量体混合物に対して0.05重量%であった。

得られた二層架橋ゴム弹性体の膨潤度、ゲル含有量を前述した方法により求めたところ、夫々 10.0、90%であつた。

統いて中間層(D)として、MMA5部、BuA5部及びAMA0.1部の混合物を反応させ、最後に表1に示すごとき最外層重合体(C)として種々の組成からなる単量体混合物を反応させTgの異なる最外層重合体(C)を形成した(実験番号1~4)。いずれも最終粒子径は1000~1500Åの範囲であつた。

次に最内層重合体(A)の組成を表1に示すごとき変化させて同様に重合した(実験番号5~6)。

実験番号7は特開昭52-33991号公報に記載された内容に準じて合成した三段重合体の例を示す。

これら得られた重合体エマルジョンを、重合体100部に対して5部の塩化カルシウムを用いて塩析し、洗浄後乾燥し、安定剤を添加後賦形し種々の評価を行なつた。最終重合体組成物中のカルシ

表

ウムの残存量はほぼ200ppmであつた。またゲル含有量は実験番号7以外のものはいずれも60%以上の値を示した。

上記の得られた各重合体は通常の方法によりいずれも容易に50μのフィルムに成形することができた。

表1の結果から明らかなように、耐溶剤性テストにおいてはゲル含有量が多くても実験番号4のように最外層重合体(C)のTgが60°Cに満たないと溶剤におかされ易くなり、耐印刷性が不良となる。

実験番号7で得られる重合体は、ゲル含有量も少なく、耐溶剤性が不良で、又耐水白化性が著しく悪い。

上記の各フィルムをポリカーボネートシート上にラミネートしたものをサンシヤインウェザオメーターで3000時間加速曝露したが、いずれも外観変化は認められなかつた。

実験番号	各重合体層の組成(部)			
	(A) 層	(B) 層	(D) 層	(C) 層
	MMA/BuA/BD/AMA	MMA/BuA/BD/AMA	MMA/BuA/AMA	MMA/BuA
1	1.6/8/0.4/0.1	1.5/22.5/1.0/0.25	5/5/0.1	52.25/2.75
2	〃	〃	〃	49.5/5.5
3	〃	〃	〃	46.75/8.25
4(比較例)	〃	〃	〃	44/11
5	5.6/4/0.4/0.1	〃	〃	52.25/2.75
6	0.6/9/0.4/0.1	〃	〃	〃
7(比較例)	—	9/21/1.2/0.25	10/10/0	4/5

実験番号	(C)層自体のT _g (°C)	ゲル含有量(%)	耐溶剤性	耐水白化性	全光線透過率(%)	引裂強度(kg/cm)	折曲げ白化
1	86.6	67	◎	◎	89	2.5	◎
2	79.2	66	○	〃	90	2.8	〃
3	67.5	64	△	〃	〃	3.0	〃
4(比較例)	56.6	68	×	○	〃	2.1	〃
5	—	60	◎	◎	39	2.8	〃
6	—	65	〃	〃	90	2.7	〃
7(比較例)	—	48	△	×	85	2.5	△

実施例 2

実施例1の実験番号1に於てグラフト交叉剤として使用したAMAを表2に示すようにその使用量を変化するのと、又、グラフト交叉剤としてTACを表2に示す量で使用する以外は実験番号1と同じ組成、同じ方法で種々の重合体を得た。これらの評価結果を表2に示す。

実験番号8のものはAMAの無添加の場合であ*

*り、透明性が不良のほか、目的とする耐溶剤性、耐水白化性の向上は認められない。

実験番号13、14で示されるように(A)層、(B)層、(C)層のいずれかにグラフト交叉剤が欠如しても同様で良い結果は得られない。

最終重合体のゲル含有量が50%を超えると耐溶剤性が良好となることがわかる。

表

2

実験番号	グラフト交叉剤の種類	各種重合体層100部に対するグラフト交叉剤の添加量(部)				ゲル含有量(%)	カルシウム残存量(%)	耐溶剤性	耐水白化性	全光線透過率(%)
		(A)層	(B)層	(D)層	(C)層					
8(比較例)	AMA	0	0	0	0	40	200	×	△	60
9	〃	0.2	0.2	0.2	〃	50	〃	△	○	88
10	〃	2	2	2	〃	68	〃	◎	◎	92
11	〃	5	5	5	〃	85	〃	〃	〃	93
12	TAC	1	1	1	〃	65	〃	〃	〃	92
13(比較例)	〃	0	0	2	〃	32	〃	×	△	72
14(〃)	〃	1	1	0	〃	36	〃	〃	×	79

実施例 3

実施例1の実験番号1に於て塩析剤の種類を変更する以外は実験番号1と同じ方法にて重合体を得た。塩析剤として塩化カルシウム、硫酸マグネシウム、硫酸アルミニウムを使用し洗浄条件を工

40夫して表3に示すような金属残存量の種々の重合体試料を得、しかる後実施例1と同じ方法にて50μのフィルムとした。これらの耐水白化性について評価した。

表3の結果から明らかなように、残存金属含有

量が500ppmを超える場合には、特に沸水等の水のエネルギーが大なる条件下では、失透現象が生ずる。

表 3

実験番号	塩析剤の種類	残存金属含有量(ppm)	耐水白化性
15(比較例)	塩化カルシウム	800	×
16	〃	500	○
17	〃	300	◎
18	〃	100	〃
19(比較例)	硫酸マグネシウム	800	×
20	〃	50	◎
21	硫酸アルミニウム	〃	〃

実施例1の実験番号1に於て下記の条件に変更する以外は全て実験番号1と同じ方法にて重合した。

実験番号	変更条件
22	(A)～(D)の各層で使用したBuAのみを2EHAIに代えた。
23	(A)～(D)の各層で使用したMMAをMMA/St=80/20(重量比)の単量体混合物に置換え、(A)～(D)の各層で使用した夫々のMMAの量だけ使用する。
24	(D)層のみを次の組成から成る(D-I)層、(D-II)層の二段層構造とする。 (D-I)層：MMA/BuA/AMA=2/3/0.05 (D-II)層：MMA/BuA/AMA=3/2/0.05

得られた重合体はいずれも良好な耐溶剤性、耐水白化性を示した。